

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/016350

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

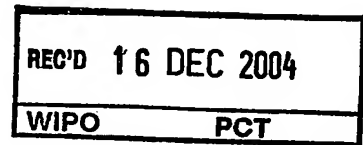
28.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-368611
[ST. 10/C]: [JP 2003-368611]



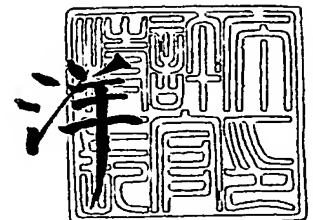
出 願 人
Applicant(s): 協和発酵ケミカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3109872

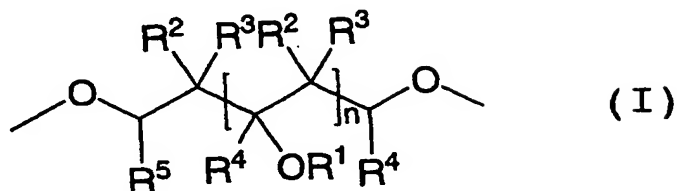
【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-218YT3
【提出日】 平成15年10月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市
 研究所内
 【氏名】 児玉 彩
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市
 研究所内
 【氏名】 稲山 俊宏
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市
 研究所内
 【氏名】 村田 繁
【特許出願人】
 【識別番号】 000162607
 【氏名又は名称】 協和油化株式会社
 【代表者】 張 將司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008419
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (I)

【化 1】



(式中、 n は、2～1000の整数を表し、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在する R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一または異なっているよい) で表される構造単位を含む重合体とを含有する樹脂組成物。

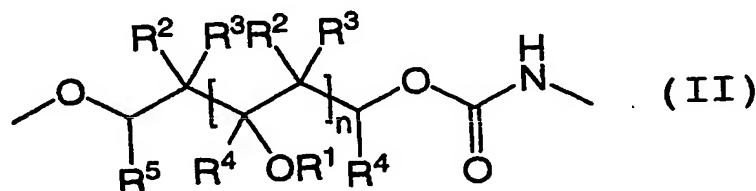
【請求項 2】

分子内に一般式 (I) で表される構造単位を含む重合体が末端に2～4個のヒドロキシル基を有し、かつ該重合体の数平均分子量が、300～50000である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (II)

【化 2】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含むポリウレタンとを含有する樹脂組成物。

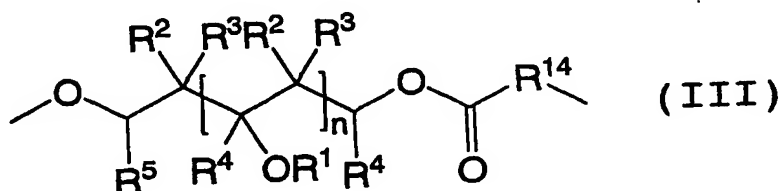
【請求項 4】

分子内に一般式 (II) で表される構造単位を含むポリウレタンの重量平均分子量が、1000～300000である請求項3記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (III)

【化 3】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、それぞれ前記と同義であり、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリレンを表す) で表される構造単位を含むポリエステルとを含有する樹脂組成物。

【請求項 6】

分子内に一般式 (III) で表される構造単位を含むポリエステルの重量平均分子量が

、1000～3000000である請求項5記載の樹脂組成物。

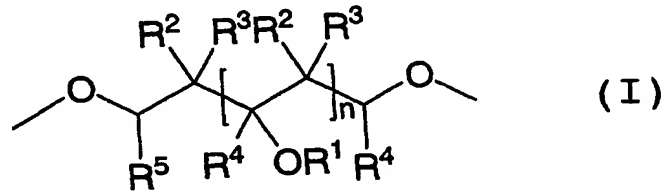
【請求項7】

熱可塑性樹脂がポリ乳酸である請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】

分子内に一般式 (I)

【化4】

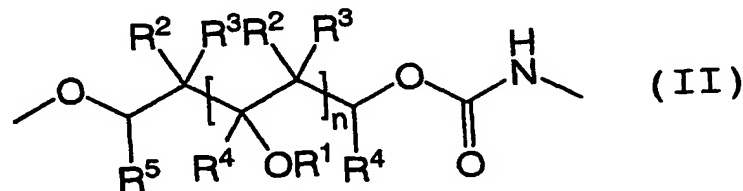


(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含む重合体を含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

【請求項9】

分子内に一般式 (II)

【化5】

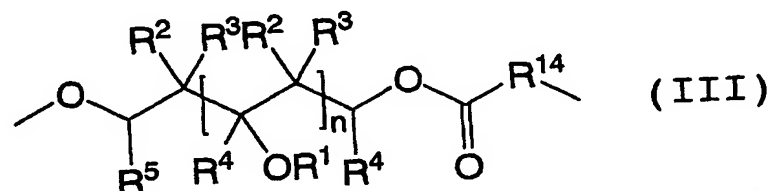


(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含むポリウレタンを含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

【請求項10】

一般式 (III)

【化6】



(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R¹⁴ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含むポリエステルを含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、シート、フィルム、板、チューブ状成形品、包装用プラスチック、ホース、電線被覆、食品トレー、食品容器、射出成形品等の用途に有用である樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、熱可塑性樹脂の軟質化、または熱可塑性樹脂への耐衝撃性付与の方法として、可塑剤や軟質樹脂を熱可塑性樹脂にブレンドする方法が知られている。

例えば、柔軟性および耐衝撃性に劣るポリ乳酸を軟質化させるために、可塑剤として乳酸の環状オリゴマーをポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーに添加する方法（例えば、特許文献1参照）、およびL-ラクタイド/D, L-ラクタイドコポリマーを軟質化させるために、可塑剤としてグリセリントリアセテートを該コポリマーに添加する方法（例えば、特許文献2参照）が知られている。しかしながら、これらの方法で得られる組成物は、ブリードやフォギング等を起こしやすく、耐熱性および耐衝撃性においてなお問題点を有している。

【0003】

また、ポリビニルエーテル構造を有する熱可塑性樹脂の軟質化剤が知られている（例えば、特許文献3参照）。開示されている軟質化剤を含有する組成物は、透明性には優れているが、伸びおよび耐衝撃性において、なお改善の余地がある。

【特許文献1】特開平6-306264号公報

【特許文献2】米国特許3636956号明細書

【特許文献3】特開2003-138140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、ブリードやフォギングを起こさず、柔軟性、耐衝撃性等に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

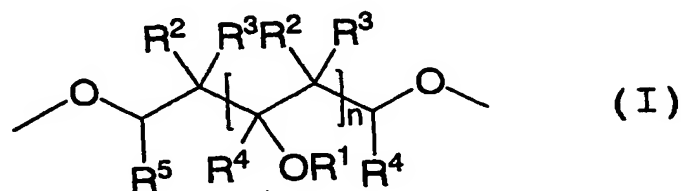
【0005】

本発明は、以下の[1]～[10]を提供する。

[1] 熱可塑性樹脂と、分子内に一般式(I)

【0006】

【化7】



【0007】

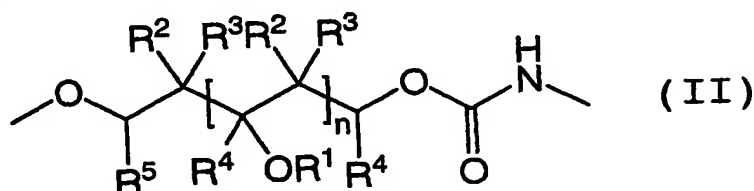
(式中、nは、2～1000の整数を表し、R¹は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在するR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ同一または異なっているいてもよい)で表される構造単位を含む重合体とを含有する樹脂組成物。

[2] 分子内に一般式 (I) で表される構造単位を含む重合体が末端に 2~4 個のヒドロキシル基を有し、かつ該重合体の数平均分子量が、300~50000 である [1] 記載の樹脂組成物。

[3] 熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (II)

【0008】

【化8】



【0009】

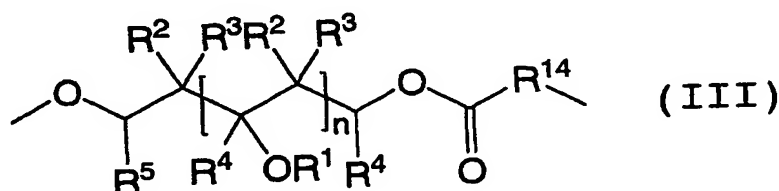
(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含むポリウレタンとを含有する樹脂組成物。

[4] 分子内に一般式 (II) で表される構造単位を含むポリウレタンの重量平均分子量が、1000~3000000 である [3] 記載の樹脂組成物。

[5] 熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (III)

【0010】

【化9】



【0011】

(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ前記と同義であり、R¹⁴ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表す) で表される構造単位を含むポリエステルとを含有する樹脂組成物。

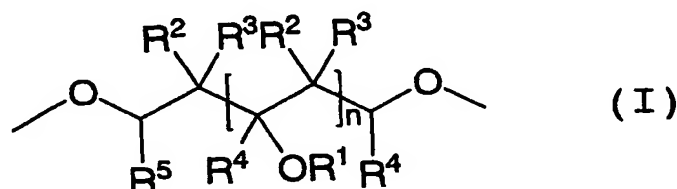
[6] 分子内に一般式 (III) で表される構造単位を含むポリエステルの重量平均分子量が、1000~3000000 である [5] 記載の樹脂組成物。

[7] 熱可塑性樹脂がポリ乳酸である [1] ~ [6] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] 一般式 (I)

【0012】

【化10】



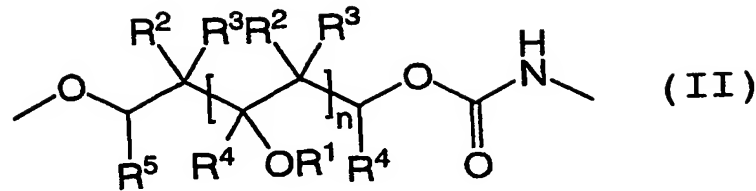
【0013】

(式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含む重合体を含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

[9] 一般式 (II)

【0014】

【化11】



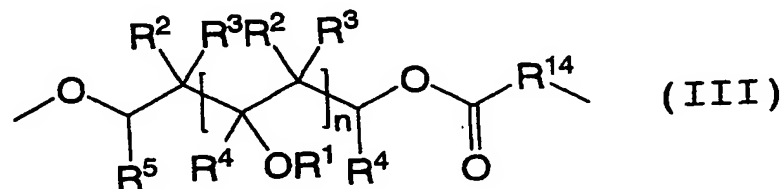
【0015】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義である)
で表される構造単位を含むポリウレタンを含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

【10】 一般式 (III)

【0016】

【化12】



【0017】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^{14} は、それぞれ前記と同義である)
で表される構造単位を含むポリエステルを含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤。

以下、分子内に一般式 (I) で表される構造単位を含む重合体を重合体 (I)、分子内に一般式 (II) で表される構造単位を含むポリウレタンをポリウレタン (II)、分子内に一般式 (III) で表される構造単位を含むポリエステルをポリエステル (III) と表現することもある。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、ブリードやフォギングを起こさず、柔軟性、耐衝撃性等に優れた樹脂組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

一般式中の各基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数 1～8 の直鎖または分岐状のものがあげられ、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。低級アルキレンとしては、前記の低級アルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

【0020】

シクロアルキルとしては、例えば、炭素数 3～10 のものがあげられ、その具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等があげられる。シクロアルキレンとしては、前記のシクロアルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

アリールおよびアラルキルのアリール部分としては、例えば、炭素数 6～14 のアリールがあげられ、その具体例としては、フェニル、ナフチル、アントリル等があげられ、アラルキルのアルキレン部分としては、例えば、前記の低級アルキルから水素原子を 1 つまたは 2 つ除いた基等があげられる。アラルキルの具体例としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ジフェニルメチル等があげられる。アリーレンとしては、前記のアリールより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

【0021】

置換低級アルキルおよび置換シクロアルキルの置換基としては、例えば、低級アルコキシ、ハロゲン原子等があげられる。

置換アリールおよび置換アラルキルの置換基としては、例えば、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン原子等があげられる。

置換基の定義において、低級アルキルおよび低級アルコキシの低級アルキル部分としては、前記低級アルキルの定義で例示したものと同様のものがあげられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。

【0022】

重合体(I)、ポリウレタン(II)およびポリエステル(III)において、それぞれ、 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が同一または異なって、水素原子または低級アルキルである化合物が好ましく、さらには、 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子である化合物が好ましい。

以下、本発明の樹脂組成物の各成分について説明する。

(1) 熱可塑性樹脂について

熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、JIS K 7113に基づく引っ張り弾性率が150MPa以上(23℃)であるものが好ましく、150~600MPa(23℃)であるものがより好ましい。

【0023】

熱可塑性樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、AS(アクリロニトリルスチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)樹脂等のポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸メチル等のポリアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシカルボン酸等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂等があげられ、中でも、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂が好ましい。また、ポリエステル樹脂の中では、ポリヒドロキシカルボン酸が好ましい。

【0024】

ポリヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー等が好ましい。

乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーにおいては、原料の全モノマー中に、乳酸を50重量%以上含むのが好ましく、90重量%以上含むのがより好ましい。

熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、3,000~3,000,000であるのが好ましく、5,000~1,000,000であるのがより好ましい。

【0025】

熱可塑性樹脂は、公知の方法(有機化学ハンドブック 有機合成化学協会編、494~538頁、技報堂出版、昭和43年7月10日発行等)により製造してもよいが、市販品として購入することも可能である。特に、ポリヒドロキシカルボン酸の製造法の一例について、以下にその詳細を説明する。

ポリヒドロキシカルボン酸の原料であるヒドロキシカルボン酸としては、例えば、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等があげられる。

【0026】

ポリヒドロキシカルボン酸の原料であるヒドロキシカルボン酸は、L体、D体またはDL体であってもよい。

ポリヒドロキシカルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸または対応するラクチドを公知の方法(特開平6-65369号公報、特開平10-168167号公報、WO97/08220、WO97/12926等)に準じて、脱水縮合または開環重合することにより製造することができる。

【0027】

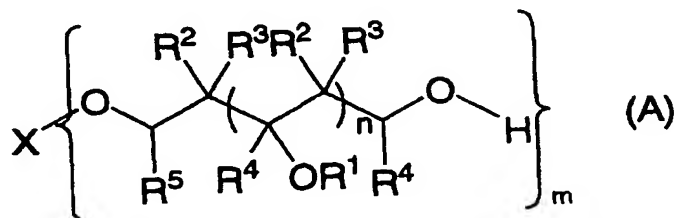
得られるポリヒドロキシカルボン酸の融点は、好ましくは130℃以上、より好ましくは130～250℃である。

(2) 重合体 (I) について

重合体 (I) は、末端に2～4個のヒドロキシル基を有するポリオールであるものが好ましく、より好ましい例としては、一般式 (A)

【0028】

【化13】

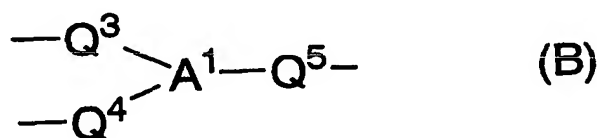


【0029】

[式中、n、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ はそれぞれ前記と同義であり、mは1～4の整数を表し、Xは、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキレン、—Q¹—A—Q²— (式中、Aは、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表し、Q¹ および Q² は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す)、置換もしくは非置換の低級アルカントリイル、一般式 (B)

【0030】

【化14】

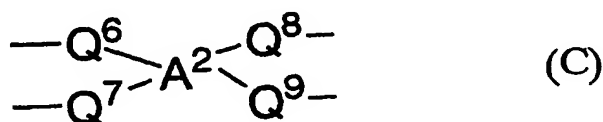


【0031】

(式中、A¹ は、置換もしくは非置換のシクロアルカントリイルまたは置換もしくは非置換の芳香環トリイルを表し、Q³、Q⁴ および Q⁵ は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す)、または一般式 (C)

【0032】

【化15】



【0033】

(式中、A² は、炭素原子、置換もしくは非置換の脂環式炭化水素テトライルまたは置換もしくは非置換の芳香族炭化水素テトライルを表し、Q⁶、Q⁷、Q⁸ および Q⁹ は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す) を表すが、mが1のとき、Xは水素原子を表し、mが2以上のとき、Xは水素原子以外であり、また、mが2以上のとき、それぞれのnは同一でも異なってもよい] で表される化合物等があげられる。以下、一般式 (A) で表される化合物を化合物Aと表現することもある。

【0034】

化合物Aは、例えば、対応するアルケニルエーテルモノマーおよび必要によりこれと共重合可能なカチオン重合性モノマーを、多官能開始剤およびルイス酸の存在下、公知の方法〔例えば、澤本光男、高分子学会編：新高分子実験学2、高分子の合成・反応（1）、242-276頁、共立出版（1995）等〕を用いて単独重合または共重合させて、末端に2～4個のアセタールを有するポリアルケニルエーテル（コポリマー）を得て、これを酸加水分解させ末端に2～4個のホルミル基を有するポリアルケニルエーテル（コポリマー）に変換し、最後に還元処理することにより得ることができる。

【0035】

アルケニルエーテルモノマーの具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-アセトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、ジエチル〔2-（ビニロキシ）エチル〕マロネート、3-トリリス（エトキシカルボニル）プロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルシンナメート、シクロヘキシルビニルエーテル、4-フルオロブチルビニルエーテル、3-ブromoブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、イソプロピルプロペニルエーテル、*n*-ブチルプロペニルエーテル、イソブチルプロペニルエーテル、シクロヘキシルプロペニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、4-メチル-2-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘプチルビニルエーテル、3-メチル-1-ヘキシルビニルエーテル、5-メチル-1-ヘキシルビニルエーテル、2-エチル-1-ヘキシルビニルエーテル等があげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用される。

【0036】

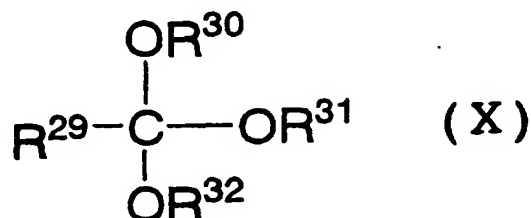
アルケニルエーテルモノマーと共重合可能なカチオン重合性モノマーとしては、特に限定されないが、好ましい具体例として、スチレン、 α -メチルスチレン、イソプテン、*N*-ビニルカルバゾール、*p*-メトキシスチレン、*n*-ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、*n*-デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、*n*-ウンデシルビニルエーテル、イソウンデシルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、*n*-トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、*n*-テトラデシルビニルエーテル、イソテトラデシルビニルエーテル、*n*-ペンタデシルビニルエーテル、イソペンタデシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルビニルエーテル、イソヘキサデシルビニルエーテル、*n*-ヘプタデシルビニルエーテル、イソヘプタデシルビニルエーテル、*n*-オクタデシルビニルエーテル、イソオクタデシルビニルエーテル、*n*-ノナデシルビニルエーテル、イソノナデシルビニルエーテル、*n*-エイコシルビニルエーテル、イソエイコシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルプロペニルエーテル等があげられる。これらの共重合可能なモノマーの使用量は、重合に用いるすべてのモノマー中の50重量%以下であることが好ましい。

【0037】

多官能開始剤としては、例えば、一般式（X）

【0038】

【化16】

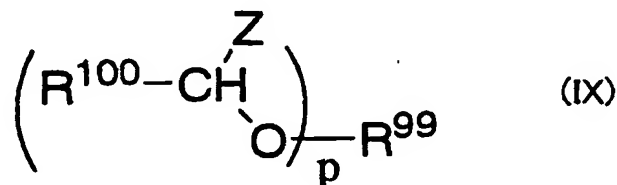


【0039】

(式中、 R^{29} は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される化合物、一般式 (IX)

【0040】

【化17】

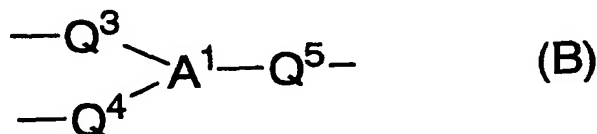


【0041】

[式中、 R^{99} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、 $-Q^1-A-Q^2-$ (式中、 A 、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ前記と同義である)、置換もしくは非置換の低級アルカントリイル、一般式 (B)]

【0042】

【化18】

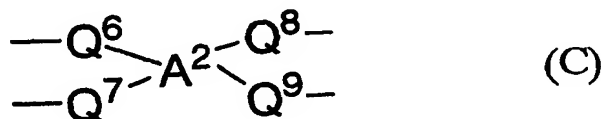


【0043】

(式中、 A^1 、 Q^3 、 Q^4 および Q^5 は、それぞれ前記と同義である)、または一般式 (C)

【0044】

【化19】



【0045】

(式中、 A^2 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 および Q^9 は、それぞれ前記と同義である) を表し、 R^{100} は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 p は、2~4の整数を表し、 Z は、低級アルカノイルオキシ、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはハロゲン原子を表す] で表される化合物等が用いられる。

【0046】

一般式 (A)、 $-Q^1-A-Q^2-$ 、一般式 (B)、一般式 (C)、一般式 (X) および一般式 (IX) 中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキル、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンおよびハロゲン原子は、それぞれ前記と同義である。置換もしくは非置換の低級アルカントリイルとしては、前記の置換もしくは非置換の低級アルキルより水素原子を2つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換のシクロアルカントリイルとしては、前記の置換もしくは非置換のシクロアルキルより水素原子

を2つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換の芳香環トリイルの芳香環部分としては、例えば、炭素数6～14の芳香環があげられ、その具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等があげられる。置換もしくは非置換の脂環式炭化水素テトライルとしては、前記の置換もしくは非置換のシクロアルキルより水素原子を3つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換の芳香族炭化水素テトライルとしては、前記の置換もしくは非置換のアリールより水素原子を3つ除いたもの等があげられる。

【0047】

置換芳香環トリイル、置換脂環式炭化水素テトライルおよび置換芳香族炭化水素テトライルにおける置換基としては、例えば、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニル、低級アルカノイル、シンナモイルオキシ、アロイルオキシ、ハロゲン原子等があげられる。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

【0048】

置換基の定義において、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニルおよび低級アルカノイルの低級アルキル部分としては、前記低級アルキルの定義で例示したものと同様のものがあげられ、アロイルオキシのアリール部分としては、前記アリールの定義で例示したものと同様のものがあげられる。ハロゲン原子としては、前記と同様のものがあげられる。

【0049】

多官能開始剤としては、より具体的には、例えば、多官能アルケニルエーテルの有機酸、無機酸、アルコール付加体等があげられる。

多官能アルケニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1,9-ノナンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌル酸トリビニルエーテル、フェノール樹脂もしくはノボラック樹脂のビニルエーテル等があげられる。また、多官能アルケニルエーテルに付加する有機酸としては、例えば、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加する無機酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加するアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、(イソ)プロピルアルコール等があげられる。

【0050】

ルイス酸としては、特に限定されないが、金属ハロゲン化物またはその錯体類(ジエチルエーテル錯体、酢酸錯体、水錯体、メタノール錯体等)が好ましく、例えば、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 AlCl_3 、 SbCl_5 、 SbF_5 、 WCl_6 、 TaCl_5 等またはその錯体類があげられ、中でも、スズ、ホウ素またはアルミニウムのハロゲン化物(BF_3 、 SnCl_4 、 AlCl_3 等)またはその錯体類が好ましく、さらには、 BF_3 (三フッ化ホウ素)またはその錯体類がより好ましい。前記の金属ハロゲン化物において、ハロゲン原子が低級アルキル、低級アルコキシ、フェノキシ等で置換されたものをルイス酸として使用してもよい。ここで、低級アルキルおよび低級アルコキシは、それぞれ前記と同義である。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマー1モルに対して、0.0001～3.0モルであるのが好ましい。

【0051】

重合反応の際は、必要に応じて、ルイス塩基を添加してもよい。ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロチオフェン、2,6-ジメチルピリジン等があげられる。ルイス塩基の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマ

ー1モルに対して0.001~100モルであるのが好ましい。

【0052】

重合反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチル、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の飽和炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル等、およびこれらの混合溶媒等があげられる。溶媒の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマー1重量部に対して、0.5~100重量部であるのが好ましい。

【0053】

重合反応の温度は、特に限定されないが、-80~100℃であるのが好ましい。

酸加水分解による末端に2~4個のアセタールを有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)から末端に2~4個のホルミル基を有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)への変換は、例えば、公知の方法[Tetrahedron, 43, 825 (1987)、J. Org. Chem., 51, 567 (1986)、特開平2001-11009号公報等]に準じて行うことができ、最後の還元処理は、例えば、ラネーニッケル等の金属触媒を利用して水素により還元する方法、水素化ホウ素ナトリウムにより還元する方法等により行うことができる。

【0054】

酸加水分解の方法としては、酢酸と水の混合溶媒中で加熱攪拌する方法が好ましい。

末端に2~4個のヒドロキシル基を有する重合体(I)(例えば、化合物A等)の数平均分子量は、300~50000であるのが好ましく、500~10000であるのがより好ましい。

化合物Aにおいて、Xが水素原子、 R^1 がエチル、 $R^2 \sim R^5$ が水素原子、 $m=1$ のものは、市販品[例えば、協和発酵工業(株)製 商品名TOE-2000H]として、入手することもできる。

【0055】

また、重合体(I)には、以下のポリウレタン(II)およびポリエステル(III)も好ましい形態として含まれる。

(3) ポリウレタン(II)について

ポリウレタン(II)は、例えば、化合物A、およびポリイソシアネート化合物、必要に応じて、他のポリオール類、鎖伸長剤、重合停止剤等を原料として、公知の方法(US P 5952437等)でまたはそれらの方法に準じて、製造することができる。

【0056】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)等の芳香族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン等の脂環式ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、HDIヌレート体、HDIビュレット体、テトラメチレンジイソシアネート、リジンエステルジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等があげられる。

【0057】

他のポリオール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヒドロキノン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等またはこれらを多塩基酸と反応させて得られるポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール

、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加型ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等のポリオレフィンポリオール、ポリ炭酸エステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオール等があげられる。ここで多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはその酸無水物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジ安息香酸、4, 4-ジフェニレンジカルボン酸、エチレンビス(p-安息香酸)、1, 4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、1, 3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)等の芳香族ジカルボン酸等があげられる。また、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の酸性基を有するポリオールを用いた場合に得られるポリウレタン(II)は、公知の方法(特開平5-194836号公報、特開平8-27242号公報、特開平8-259884号公報等)でまたはそれらに記載の方法に準じて、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン等の有機塩基または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基を好ましくは、酸性基に対して、0.5~1.5当量(モル比)使用して、酸性基(カルボキシル基等)を中和することにより、水性ポリウレタン樹脂とすることができる。

【0058】

他のポリオール類を使用する場合、全ポリオール中、化合物Aが、5重量%以上含まれているのが好ましく、20重量%以上含まれているのがより好ましい。ただし、他のポリオールの中でアクリルポリオール、イソフタル酸系ポリエステルポリオール等の硬質のものをを用いる場合、化合物Aは、全ポリオール中0.5重量%以上含まれているのが好ましく、2重量%以上含まれているのがより好ましい。

【0059】

鎖伸長剤としては、低分子量のポリオール類、ジアミン類、アルカノールアミン類、ヒドラジン等が用いられる。

低分子量のポリオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヒドロキノン、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等があげられる。

【0060】

ジアミン類としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等があげられる。

アルカノールアミン類としてはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があげられる。

【0061】

重合停止剤としては、ジブチルアミン等のジアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のヒドロキシル基を有するアミン類、グリシン、アラニン、グルタミン酸、アミノ酪酸等のモノアミン型アミノ酸類、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類等、またはそれらの混合物等があげられる。

原料中のヒドロキシル基とアミノ基の合計モル数に対するイソシアネート基のモル数の比は、0.1~1.0であるのが好ましく、さらには0.5~3であるのが好ましく、0.8~2であるのがより好ましい。

【0062】

反応温度は、0～300℃であるのが好ましい。

ポリウレタン（II）の製造の際は、必要に応じて、溶媒を用いてもよく、該溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等があげられ、鎖伸長剤としてジアミン類を用いる場合には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類を使用することもできる。これらは、ポリウレタン（II）の原料1重量部に対して、0.5～100重量部使用されるのが好ましい。

【0063】

また、ポリウレタン（II）の製造の際は、必要に応じて、オクチル酸スズ、テトラブトキシチタン、ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等の触媒を使用してもよく、その使用量は通常、ポリウレタン（II）の原料に対して、0.001～5重量%であるのが好ましい。

ポリウレタン（II）の重量平均分子量は、特に限定されないが、1000～3000000であるのが好ましく、10000～500000であるのがより好ましく、さらには30000～300000であるのが好ましい。

【0064】

ポリウレタン（II）の中の特に上記の重量平均分子量を有するものと熱可塑性樹脂とを含有する組成物は、透明性、柔軟性、耐衝撃性、強度、伸び、接着性、付着性、耐候性、耐水性、耐熱老化性等により優れている。

熱可塑性樹脂とポリウレタン（II）とを含有する組成物およびポリウレタン（II）を含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤は、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を含有していてもよい。これらの添加剤はポリウレタン（II）を製造する際に加えてもよい。

【0065】

酸化防止剤は、ポリウレタン（II）100重量部に対して0.001～10重量部、より好ましくは0.05～5重量部用いられる。

紫外線吸収剤またはヒンダードアミン系光安定剤は、ポリウレタン（II）100重量部に対して、好ましくは0.001～30重量部、より好ましくは0.05～10重量部用いられる。

(4) ポリエステル（III）について

ポリエステル（III）は、例えば、化合物A、多塩基酸、必要に応じて、他のポリオール類、動植物油脂肪酸、動植物油等を原料として、公知の方法（USP 6143840等）でまたはそれらの方法に準じて製造することができる。多塩基酸の使用量は、全原料に対して、好ましくは10～80重量%、より好ましくは25～60重量%である。アルコール成分（化合物Aと他のポリオール類）の使用量は、全原料に対して好ましくは10～80重量%、より好ましくは25～60重量%である。

【0066】

原料中のカルボキシル基のモル数に対するヒドロキシル基のモル数の比は、0.8～1.5であるのが好ましく、0.9～1.3であるのがより好ましい。

多塩基酸としては、前記（3）の説明であげた多塩基酸と同様のものがあげられる。

他のポリオール類としては、前記（3）の説明であげたポリオール類と同様のものがあげられ、他のポリオール類を使用する場合、化合物Aが、原料のアルコール成分中の5%（モル比）以上含まれているのが好ましく、20%（モル比）以上含まれているのがより好ましい。

【0067】

動植物油脂脂肪酸としては、例えば、大豆油脂脂肪酸、サフラワー油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、アマニ油脂脂肪酸、脱水ヒマシ油脂脂肪酸、桐油脂脂肪酸等があげられる。

動植物油としては、例えば、大豆油、サフラワー油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油等があげられる。

動植物油脂脂肪酸または動植物油を使用する場合、その使用量は、それぞれ原料の全量に対して20重量%以下になるように使用されるのが好ましい。

【0068】

ポリエステル(III)の製造の際は、必要に応じて、溶媒を用いてもよく、該溶媒としては、前記(3)の説明であげた溶媒と同様のものがあげられる。

ポリエステル(III)の重量平均分子量は、特に限定されないが、1000~3000000であるのが好ましく、10000~500000であるのがより好ましく、さらには30000~300000であるのが好ましい。

【0069】

ポリエステル(III)の中の特に上記の重量平均分子量を有するものと熱可塑性樹脂とを含有する組成物は、透明性、柔軟性、耐衝撃性、強度、伸び、接着性、付着性、耐候性、耐水性、耐熱老化性等により優れている。

ポリエステル(III)と熱可塑性樹脂とを含有する組成物およびポリエステル(III)を含有する熱可塑性樹脂の軟質化剤は、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を含有していてもよい。これらの添加剤は、ポリエステル(III)を製造する際に加えてもよい。

【0070】

酸化防止剤は、ポリエステル(III)100重量部に対して0.001~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部用いられる。

紫外線吸収剤またはヒンダードアミン系光安定剤は、ポリエステル(III)100重量部に対して、好ましくは0.001~30重量部、より好ましくは0.05~10重量部用いられる。

【0071】

次に、本発明の樹脂組成物について説明する。

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と重合体(I)とを含有する。

本発明の樹脂組成物において、重合体(I)の使用量は、組成物全重量に対して、1~50重量%であるのが好ましく、2~30重量%であるのがより好ましい。

本発明の樹脂組成物は、特に限定されるものではないが、公知の方法(実践ポリマーアロイ、21頁、アグネ承風社、1993年10月20日発行等)に準じて製造することができる。

【0072】

具体的には、例えば、重合体(I)を熱可塑性樹脂に添加した後に、オープンロール、密閉式混練機、押し出し式混練機等による加熱混練(好ましくは150~250℃)により混合して製造することができる。ここで、熱可塑性樹脂に重合体(I)を添加し、混合させる代わりに、逆に、重合体(I)に熱可塑性樹脂を添加し、混合させてもよく、重合体(I)と熱可塑性樹脂の添加の順番は特に限定されない。

【0073】

また、例えば、熱可塑性樹脂と末端に2~4個のヒドロキシル基を有する重合体(I)およびポリイソシアネート化合物、さらに必要により鎖延長剤とを密閉式混練機内で加熱混練することによってポリウレタンを重合・生成させながら本発明の樹脂組成物を製造する方法、類似の方法として、混練押出機に熱可塑性樹脂およびポリイソシアネート化合物

と末端に2～4個のヒドロキシル基を有する重合体(I)とを別々に供給し、押出機内で加熱混練することによって、ポリウレタンを重合・生成させながら本発明の樹脂組成物を製造する方法等を用いてもよい。ポリイソシアネート化合物としては、前記(3)であげたポリイソシアネート化合物と同様のものがあげられる。

【0074】

また、本発明の樹脂組成物は、公知の方法(プラスチック成形加工入門、59～78頁、日刊工業新聞社、昭和57年3月1日発行等)に準じて、熱成形加工または溶剤に溶かして塗布もしくは積層することにより、シート、フィルム、板、チューブ状成形品、包装用プラスチック、ホース、電線被覆、食品トレイ、食品容器、射出成形品等の用途に使用することができる。

【0075】

本発明の樹脂組成物に使用する熱可塑性樹脂が、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の場合、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、顔料、導電性付与剤、帯電防止剤、染料、酸化防止剤、光劣化防止剤、滑剤、防かび剤等の添加剤を含有することもできる。その含有量は、特に限定されないが、該組成物全重量に対して0.01～5.0重量%であるのが好ましい。

【0076】

本発明の樹脂組成物は、透明性、柔軟性、耐衝撃性、強度、伸び、接着性、付着性、耐候性、耐水性、耐熱老化性等に優れており、また、ブリードやフォギングは、ほとんど起こらない。

また、重合体(I)は、熱可塑性樹脂の軟質化剤として有用であり、重合体(I)を熱可塑性樹脂の軟質化剤として使用する場合、前記の本発明の樹脂組成物の説明において設定した条件と同様にして使用することができる。

【0077】

以下、実施例、参考例、比較例および試験例により、本発明をさらに具体的に説明する。

<参考例1で得たポリ乳酸の重量平均分子量の測定>

以下のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

検出方法: RI (示差屈折率)

カラム: TOSOH G-5000、TOSOH G-3000、TOSOH G-1000 (いずれも東ソー株式会社製) を直列につないだ。

カラムオープン: 40℃

展開溶媒: クロロホルム

内部標準物質: ポリスチレン

【0078】

<参考例2で得たポリイソブチルビニルエーテルの重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布の測定>

以下のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

検出方法: RI

カラム: TSK gel Super HM-L、TSK gel Super HM-M、TSK gel Super HM-N (いずれも東ソー株式会社製) を直列につないだ。

カラムオープン: 40℃

展開溶媒: テトラヒドロフラン

内部標準物質: ポリスチレン

【0079】

<参考例3～5で得た重合体の重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布の測定>

以下のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

検出方法: RI

カラム: TSK gel Super HM-M 2本、TSK gel Super

HM-H (いずれも東ソー株式会社製) を直列につないだ。

カラムオープン: 40℃

展開溶媒: テトラヒドロフラン

内部標準物質: ポリスチレン

【0080】

[参考例1] ポリ乳酸の製造

90重量%濃度のL-乳酸水溶液 (和光純薬工業株式会社製) 1010.0gを、攪拌装置、リービッヒ冷却管、窒素導入管を備えた反応容器に添加し、窒素置換を行った後、徐々に減圧にしながら昇温し、150℃とした。さらに、最終的に133Paまで減圧にした。氷水で冷やした受器に留出してくる乳酸および乳酸オリゴマーを主成分とする混合物525.2g (回収率5.2%)を得た。

【0081】

得られた乳酸および乳酸オリゴマーを主成分とする混合物をアセトンに溶かし、酸価を測定した。その結果、この混合物中の乳酸の重合度は、約1.20であった。この乳酸および乳酸オリゴマーを主成分とする混合物500.0gを、窒素気流下、140℃で5時間攪拌し、乳酸オリゴマー417.0gを得た。上記と同様に酸価測定を行い重合度を測定したところ、重合度は3.41であった。

【0082】

このオリゴマー400gに合成ケイ酸アルミニウム [富田製薬 (株)] 8gを加え、200℃まで昇温し、30分かけて徐々に2220Paまで減圧し、200±5℃で1時間攪拌した後、徐々に133Paまで減圧し、200±5℃で9時間攪拌した。室温まで冷却し、固体化した乳白色のポリ乳酸約200gを得た。得られたポリ乳酸の重量平均分子量は83,000であった。

【0083】

[参考例2] 末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル (化合物Aにおいて、 R^1 がイソブチルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子である化合物) の製造

1Lガラス製フラスコに、オルトギ酸エチル25.3g、トルエン250gおよび三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.13gを加えた。この溶液を20℃で攪拌しながら、イソブチルビニルエーテル344gを添加した。イソブチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル355gを得た。2Lガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル350g、酢酸420gおよび水245gを加えて60℃で3時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にホルミル基を有するポリイソブチルビニルエーテル310gを得た。1L SUS製オートクレーブに、得られた両末端にホルミル基を有するポリイソブチルビニルエーテル130g、エタノール420gおよびラネーニッケル19.5gを加え、水素 (1961kPa) を導入した。オートクレーブを80℃に加熱し、4時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル111gを得た。

【0084】

得られた末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテルの分子特性を表-1に示す。

【0085】

【表 1】

表-1

| 水酸基価 (mgKOH/g) | 水分 (ppm) | 数平均分子量 | 分子量分布 Mw/Mn |
|-------------------|-------------|--------|----------------|
| 58.2 | 75 | 2,250 | 1.23 |

【0086】

【参考例 3】 末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル (TOE-2000H) を用いたポリウレタンの製造

130℃に加温したTOE-2000H [協和発酵工業 (株) 製、水酸基価 73.2] 459.8g (0.3モル) と 100℃に加温したMDI [住化バイエルウレタン (株) 製、スミジュール S] 75.1g (0.3モル) を混合した。得られた混合物を 5 分間激しく攪拌し、ポリウレタン系重合体を得た。さらに 80℃で 1 週間熟成した後、この重合体について、フーリエ変換赤外分光光度計、パーキンエルマー (株) 製、system 2000 (以後 FT-IR と略記する) で測定をしたところ、イソシアネート基による吸収は存在しなかった。また、重量平均分子量は、69,000 であった。本重合体をポリウレタン A とする。

【0087】

【参考例 4】 末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテルを用いたポリウレタンの製造

130℃に加温した参考例 2 で得た末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル 385.6g (0.2モル) と 100℃に加温したイソホロンジイソシアネート 44.5g (0.2モル) およびジラウリル酸ジ n-ブチルスズ 0.2g (全原料重量に対して 500ppm) とを混合した。得られた混合物を 5 分間激しく攪拌し、ポリウレタン系重合体を得た。さらに 80℃で 1 週間熟成した後、この重合体について FT-IR で測定をしたところ、イソシアネート基による吸収は存在しなかった。また、重量平均分子量は、58,000 であった。本重合体をポリウレタン B とする。

【0088】

【参考例 5】 ポリイソブチルビニルエーテルの製造

三方コックをつけた反応容器中、イソブチルビニルエーテル 5mol (500.8g) およびイソブトキシエチルクロライド 5mmol を含むジクロロメタン溶液 6L を調製した。得られたモノマー溶液に、SnCl₄ 25mmol およびテトラ n-ブチルアンモニウムクロライド 40mmol を含むジクロロメタン溶液 500ml を -15℃で添加し、十分に攪拌した。攪拌 50 分後、得られた重合溶液にメタノール 2L を添加して重合を停止させた。この溶液をヘキサンで希釈し、塩酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄後、溶媒を留去し、ポリイソブチルビニルエーテル約 490g を回収した。このときのイソブチルビニルエーテルの重合率は 98% であり、得られたポリイソブチルビニルエーテルの重量平均分子量 (Mw) は 140,000、数平均分子量 (Mn) は 100,000、分子量分布 Mw/Mn は 1.40 であった。

【実施例 1】

【0089】

参考例 1 で得たポリ乳酸 51.0g と参考例 3 で得たポリウレタン A 9.0g とを東洋精機製ラボプラストミルを用いて 190℃にて混練し、コンパウンド化した。これを 190℃で熱プレスすることにより厚さ 2mm のシートを成型した。得られたシートは、無色透明であった。

【実施例 2】

【0090】

参考例 1 で得たポリ乳酸 51.0g と参考例 4 で得たポリウレタン B 9.0g とを用い

で実施例 1 と同様の操作により厚さ 2 mm のシートを成型した。得られたシートは、無色透明であった。

【実施例 3】

【0091】

参考例 1 で得たポリ乳酸 51.0 g、TOE-2000H [協和発酵工業 (株) 製、水酸基価 73.2] 7.7 g および MDI [住化バイエルウレタン (株) 製、スミジュール S] 1.3 g を東洋精機製ラボプラストミルを用いて 190℃ にて混練し、コンパウンド化した。さらに 80℃ で 1 週間熟成した後、得られた組成物について FT-IR で測定をしたところ、イソシアネート基による吸収は存在しなかった。これを 190℃ で熱プレスすることにより厚さ 2 mm のシートを成型した。得られたシートは、無色透明であった。

【実施例 4】

【0092】

(株) 池貝製同方向回転二軸押出混練機 PCM-30 (L: シリンダー長さ/D: シリンダー径=42、ストランドダイ付き) に、参考例 1 で得たポリ乳酸を 6.80 kg/時間、TOE-2000H [協和発酵工業 (株) 製、水酸基価 73.2] を 1.03 kg/時間、MDI [住化バイエルウレタン (株) 製、スミジュール S] を 0.17 kg/時間の速度で供給した。押出機のシリンダー温度を 180℃ に設定し、スクリュウ回転速度を 80 rpm とした。ストランドは、水槽で冷却した後、ペレタイザーでカットし、約 10 kg のコンパウンドペレットを得た。さらに 80℃ で 1 週間熟成した後、得られた組成物について FT-IR で測定をしたところ、イソシアネート基による吸収は存在しなかった。このペレットを用いて、(株) IKG 製シート押出機により、厚さ 1 mm のシートを成型した。得られたシートは、無色透明であった。

【0093】

【比較例 1】

参考例 1 で得たポリ乳酸 51.0 g と参考例 5 で得たポリイソブチルビニルエーテル 9.0 g とを東洋精機製ラボプラストミルを用いて 190℃ にて混練し、コンパウンド化した。これを 190℃ で熱プレスすることにより厚さ 2 mm のシートを成型した。得られたシートは、無色透明であった。

【0094】

【試験例 1】

実施例 1～4 および比較例 1 で得られたシートを用いて、JIS K 7113 に準拠して、引っ張り試験を行った。引っ張り試験は、島津製作所製オートグラフ AG5KN を用いて行い、試験片形状は 2 号試験片、引っ張り速度は 50 mm/分とした。結果を表 2 に示す。

【0095】

【表 2】

表-2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 引っ張り降伏強度 (MPa) | 25 | 27 | 23 | 24 | 47 |
| 引っ張り伸び (%) | 150 | 110 | 170 | 170 | 21 |

【0096】

実施例 1～4 で得られたシートは、比較例 1 で得られたシートと比較して、引っ張り降伏強度および引っ張り伸びの点で優れ、柔軟性および耐衝撃性に優れているといえる。

【試験例 2】

実施例 1～4 で得られたシートを 50℃の熱風循環式電気炉中に 1ヶ月間放置して、1ヶ月後の各シートにおけるブリード物の発生および重量減少を調べた。その結果、実施例 1～4 で得られたシートのいずれにも、ブリード物の発生および重量減少は認められなかった。従って、これらのシートは、長期間の使用においてもブリードおよびフォギングが起らないという優れた品質を有するといえる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明により、シート、フィルム、板、チューブ状成形品、包装用プラスチック、ホース、電線被覆、食品トレイ、食品容器、射出成形品等の用途に有用である樹脂組成物が提供される。

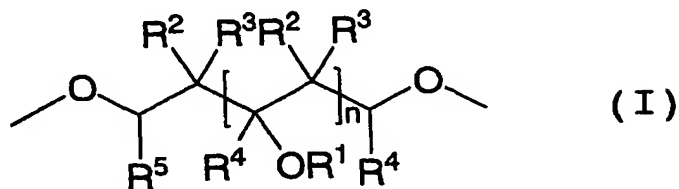
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリードやフォギングを起こさず、柔軟性、耐衝撃性等に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と、分子内に一般式 (I)

【化 20】



(式中、nは、2～1000の整数を表し、R¹は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在するR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ同一または異なってもよい)で表される構造単位を含む重合体とを含有する樹脂組成物を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 8 6 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 6 0 7]

1. 変更新月日 1 9 9 0 年 8 月 6 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号
氏 名 協和油化株式会社
2. 変更新月日 2 0 0 4 年 5 月 2 8 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区日本橋室町三丁目 2 番 1 5 号
氏 名 協和発酵ケミカル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.